

На правах рукописи



Гришин Сергей Вячеславович

**ТЕРМОСТОЙКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ОЛИГОЭФИРЫ НА ОСНОВЕ
4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических
и природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Дебердеев Тимур Рустамович

Официальные оппоненты:

Хаширова Светлана Юрьевна, доктор химических наук, профессор, И.о. проректора по научно-исследовательской работе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»;

Андреева Татьяна Ивановна, доктор технических наук, доцент, первый заместитель генерального директора Акционерного общества «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва.

Защита диссертации состоится «13» марта 2024 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=481945>

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан «__» _____ 202__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одним из приоритетных направлений полимерной индустрии является создание материалов с улучшенным комплексом свойств для применения в высокотехнологичных отраслях промышленности. Особое место в данной области занимают термостойкие жесткоцепные жидкокристаллические (ЖК) полиэфиры. Они получили распространение в качестве термостойких материалов с высокими прочностными свойствами.

Однако, линейные жесткоцепные ароматические ЖК полиэфиры в большинстве случаев являются неплавкими или плавятся при температурах, превышающих температуру их деструкции, что затрудняет их переработку. Наибольший интерес представляет совершенствование химического строения жесткоцепного ароматического полиэфира на основе пара-гидроксibenзойной кислоты путем введения в структурное звено фрагментов дикарбоновых кислот, нафтолов, двухатомных фенолов и их эффективное комбинирование. Функциональное применение данных мономеров позволяет улучшить технологичность без отрицательного воздействия на термостойкость.

Вместе с тем имеется весомый вопрос о пересмотре способа синтеза полиэфиrow с использованием альтернативных мономеров, поскольку текущий способ имеет ряд недостатков: использование дорогостоящих прекурсоров для синтеза мономеров и невозможность повторного использования побочного продукта поликонденсации.

Таким образом, актуальность и необходимость разработки новых ароматических ЖК полиэфиrow обусловлены их особенностями конструирования, положительными свойствами и широким спектром применения в промышленности и фундаментальной науке. Одновременно с этим, значимость этих материалов заключается в возможности получения широкого спектра композиционных материалов с разнообразными характеристиками на их основе.

Степень разработанности темы исследования. В литературе имеется достаточное количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию свойств жидкокристаллических и термостойких полимеров, однако существует большой спектр перспективных мономеров для синтеза сополиэфиров 4-гидроксibenзойной кислоты, по которым нет исследований.

Создание термостойких полимеров с использованием эффективных технологических процессов и разработка способов их применения являются основными задачами научных исследований в области производства пластмасс. Мировые компании, такие как DuPont, Davies Nitrate Co., Rogers Corp., Kwantum, Liquido Nitrogen Processing Corp., UPJohn, Richard Klinger Ltd., Allegheny Plastics Corp. и другие, занимаются этим важным направлением.

Работы ученых, таких как Михайлин Ю.А., Хасбулатова З.С. и других, подтверждают актуальность создания высоконаполненных композитных материалов на основе термостойких полимеров с ценными свойствами и их практическую значимость.

Целью работы являлись синтез и исследование структуры, термических и мезоморфных свойств ароматических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Подбор оптимальных параметров синтеза олигоэфиров.
2. Синтез термотропных ароматических олигоэфиров.
3. Идентификация химического строения полученных соединений методом ИК-спектроскопии и ^1H ЯМР-спектроскопии.
4. Исследование термических свойств полученных олигоэфиров и кинетики термодеструкции.
5. Определение температурного интервала мезофазы и исследование фазовых переходов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии.

Научная новизна работы

Установлены кинетические параметры реакции поликонденсации фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты, вычислены константы скорости и энергия активации. Показано, что использование фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты в синтезе олигоэфиров за счет дезактивации карбоксильной группы позволяет получить продукт с высокими значениями молекулярной массы, большим выходом и более высокими показателями термической стабильности в сравнении с олигоэфирами, полученными поликонденсацией 4-гидроксibenзойной кислоты.

Получены 4 ряда термостойких олигоэфиров на основе фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты и установлено, что оптимальное сочетание мезогенов, гибких спейсеров и фрагментов, создающих изгибы в основной цепи и снижающих межмолекулярное взаимодействие, путем комбинации исходных мономеров (терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот, а также 1,5-дигидроксинафталина, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и гидрохинона) приводит к наличию жидкокристаллического состояния в олигоэфирах и высокой термостойкости.

Теоретическая и практическая значимость работы

Найдены оптимальные условия синтеза ЖК олигоэфиров на основе 4-ГБК. Разработан эффективный способ модификации ароматических ЖК олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, позволяющий получить высокие результаты термической стабильности и оптимальные температурные интервалы для переработки и эксплуатации изделий. Выявлены и изучены

оптимальные составы синтезированных олигомеров и предложены области их применения.

Придание жидкокристаллического состояния термостойким олигоэфирам позволяет перерабатывать данный класс полимеров ниже температуры изотропизации, что открывает новые возможности в их эксплуатационных характеристиках: повышение ориентационных характеристик, минимизация термической деструкции при переработке, улучшение условий переработки и др.

На основании данной диссертационной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» опытно внедрены в производство жидкокристаллические олигоэфиры 4-гидроксibenзойной кислоты. Изготовлены экспериментальные пленки толщиной $30 \pm 1,5$ микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

Методы и методология исследования. Объектами исследования были олигоэфиры, полученные на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты. Кроме того, были изучены четыре ряда жидкокристаллических олигоэфиров, на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, дикарбоновых ароматических кислот (терефталевая, изофталевая, 2,2'-дифеновая, 4,4'-оксибисбензойная кислоты), фенолов (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, гидрохинон) и нафтола (1,5-дигидроксинафталин). Методология исследования базируется на создании структуры олигоэфиров с оптимальным сочетанием мезогенов и спейсеров, исследованием их свойств с использованием современных методов. Структурные свойства полученных соединений определялись с помощью ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса. Для определения термостойкости полученных олигоэфиров использовался термогравиметрический анализ. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии изучены мезоморфные свойства.

Положения, выносимые на защиту:

- Высокотемпературная каталитическая поликонденсация 4-ГБК, двухосновных ароматических кислот, нафтола и фенолов различного строения;
- Синтез и структура олигоэфиров на основе 4-ГБК;
- Термические свойства гомоолигомера и олигоэфиров на основе 4-ГБК;
- Особенности мезоморфных свойств олигоэфиров на основе 4-ГБК.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов исследований и выводов на их основе подтверждается хорошей воспроизводимостью результатов и взаимосогласованностью структуры использованных мономеров и характеристик олигоэфиров, исследованных с использованием комплекса современных физико-химических и физико-механических методов исследований.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня: международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2020, 2021, Москва); всероссийская научная конференция «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, 2019); всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2020); всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2023); всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2020).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьи в изданиях, входящих в базу данных SCOPUS, 15 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Работа выполнена на кафедре технологии переработки полимерных композиционных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Личный вклад автора состоял в участии в постановке цели и задач работы, поиске, анализе и систематизации литературных данных, планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении статей и тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 111 рисунков, 23 таблицы, 31 уравнение и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 168 источников. В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены жидкокристаллические полимеры, их особенности и области применения. Вторая глава содержит экспериментальные данные проведенных исследований. В третьей главе представлены результаты исследований.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 1,6 области исследований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Т.Р. Дебердееву за чуткое руководство, всестороннюю поддержку и за участие в обсуждении результатов диссертационной работы. Автор также считает своим долгом выразить искреннюю благодарность к.х.н., доценту А.И. Ахметшиной, д.т.н. профессору Р.Я. Дебердееву, к.т.н., доценту Л.К. Каримовой, к.х.н. Э.К. Игнатевой за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Описание способа получения олигоэфиров

Олигоэфиры различного строения были получены методом высокотемпературной каталитической поликонденсации.

Получены гомоолигомеры А1 на основе 4-ГБК и А2 на основе фенолового эфира 4-ГБК. Синтез олигоэфира А1 (рис. 1) проводили при постоянном отгоне реакционной воды с постепенным повышением температуры до $T=270^{\circ}\text{C}$. О конверсии 4-ГБК судили по массе выделившейся воды. Реакцию проводили 8 часов, дополнительно выдерживая продукт в течение 2–6 часов при $T=270^{\circ}\text{C}$ для увеличения молекулярной массы.

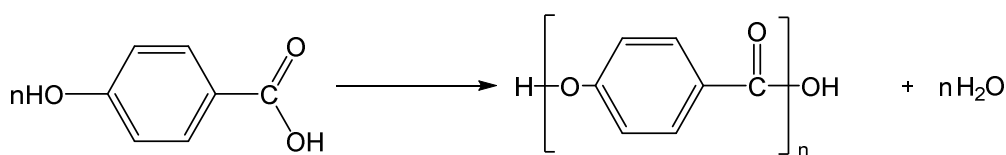


Рисунок 1 - Схема реакции синтеза олигоэфира А1

Синтез олигоэфира А2 включает две стадии: на первой происходит образование фенолового эфира 4-ГБК по реакции 4-ГБК с небольшим избытком фенола (рис.2), а затем происходит переэтерификация фенолового эфира 4-ГБК с элиминированием фенола и образованием поли(п-оксибензоил)а (рис. 3).

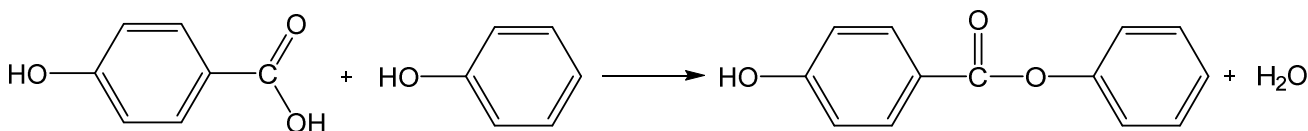


Рисунок 2 - Образование фенолового эфира 4-ГБК

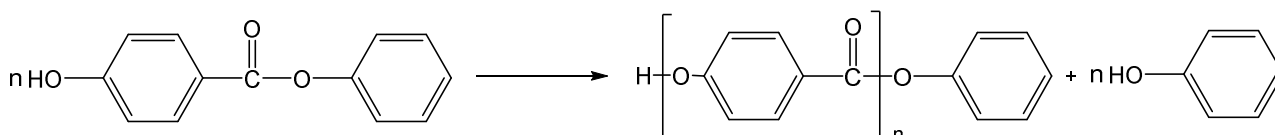


Рисунок 3 - Схема реакции переэтерификации фенолового эфира 4-ГБК с образованием олигоэфира А2

Также получены соолигоэфиры имеющие в основе 4-ГБК с различными дикарбоновыми кислотами, нафтолом и фенолами. Олигоэфиры разделены на группы по 2 образца в зависимости от их химического строения.

В таблице 1 представлены условные обозначения полученных олигоэфиров и мономеры, входящие в их состав, а на рисунках 4-6 представлен постадийный синтез.

Таблица 1 – Состав и условное обозначение синтезированных сополиэфиров

Обозначение образца	Мономеры		
	Гидроксикислота	Дикарбоновая кислота HOOC—R—COOH	Двухатомный фенол / Нафтол HO—R'—OH
Б1		 терефталевая кислота	 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан
Б2		 изофталевая кислота	 гидрохинон
С1		 изофталевая кислота	 1,5-дигидроксинафталин
С2		 терефталевая кислота	
Д1		 2,2'-дифеновая кислота	 гидрохинон
Д2			 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан
Е1		 4,4'-оксибисбензойная кислота	 гидрохинон
Е2			 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан

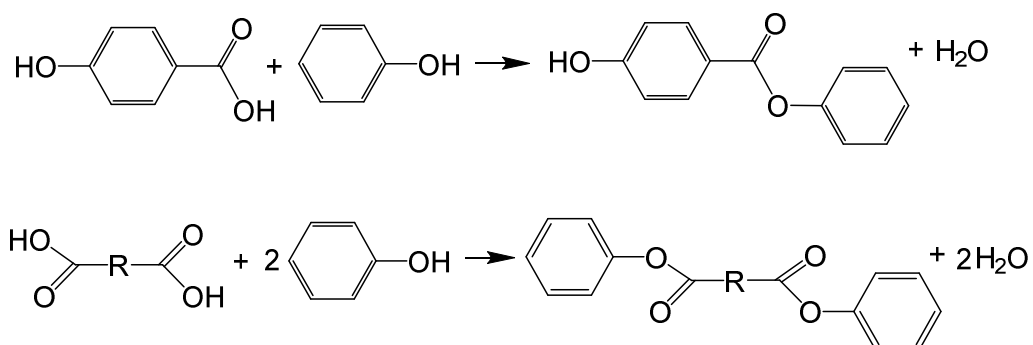


Рисунок 4 – Схема синтеза олигоэфиров Б1-Е2, 1 стадия реакции

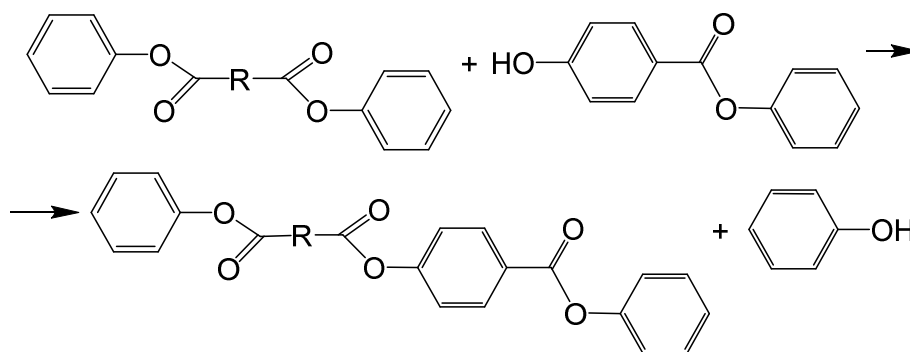


Рисунок 5 – Схема синтеза олигоэфиров Б1-Е2, 2 стадия реакции

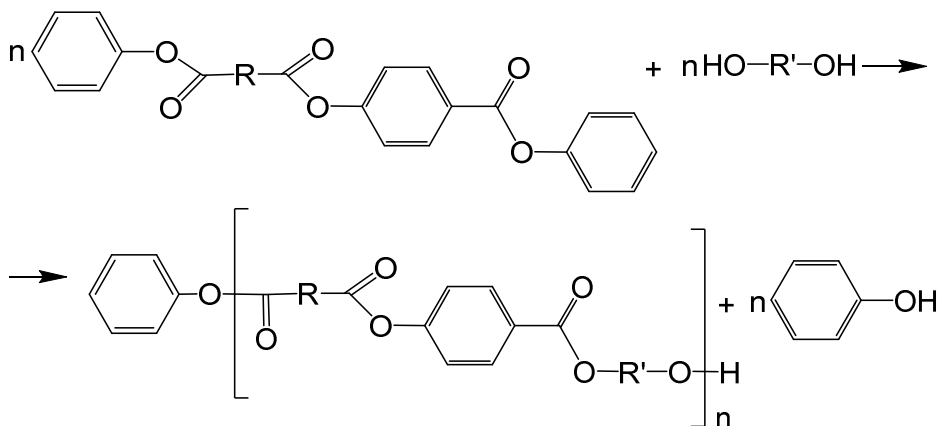


Рисунок 6 – Схема синтеза олигоэфиров Б1-Е2, 3 стадия реакции

2 Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты

В представленной работе приведено сравнение двух методик синтеза олигоэфиров 4-ГБК: поликонденсацией 4-ГБК (олигоэфир А1) и фенолового эфира 4-ГБК (олигоэфир А2), проведена оценка структуры и термических свойств, полученных образцов олигоэфиров.

Структура синтезированных образцов была идентифицирована с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры олигоэфиров А1 и А2 были практически идентичными (рис. 4). В случае использования фенолового эфира 4-ГБК в качестве исходного мономера, единственным отличием от спектра, полученного олигомера от рассмотренного ранее, было наличие сложноэфирной связи в концевых фенокси-группах в области 1695 см^{-1} . Наличие данной полосы позволило провести количественную оценку содержания концевых групп и вычислить молекулярную массу олигомеров.

Проведены кинетические исследования реакции поликонденсации фенолового эфира 4-ГБК. Рассчитаны константы скорости реакции и энергия активации, данные приведены в таблице 2. Показано, что полученные значения энергии активации коррелируют с литературными данными.

Таблица 2 - Кинетические параметры реакции синтеза олигоэфиров А1 и А2

Олигоэфир	Температура, К	Константа скорости k, моль/(л·с)	Энергия активации E _a , кДж/моль	lnA
А2	498	0.14	67.8	10.3
	508	0.19		
¹ Ацетоксибензойная кислота	573	0.71	61,1	9,5
² Ацетоксибензойная кислота	573	0.51	77,82	14,0

Термическая стабильность различных образцов олигоэфиров различной молекулярной массой А1 и А2 (полученных при различном времени реакции) была исследована методом термогравиметрического анализа, результаты которого приведены на рисунках 7-8.

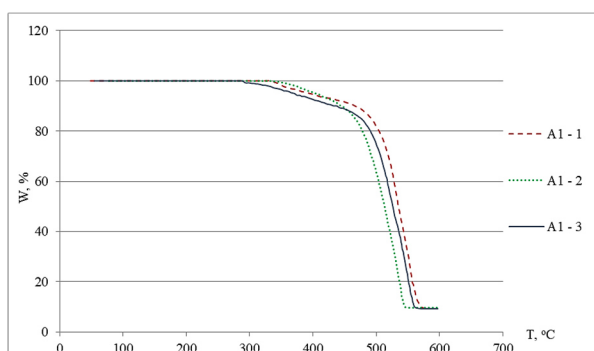


Рисунок 7 – Термогравиметрические кривые для серии олигоэфиров А1

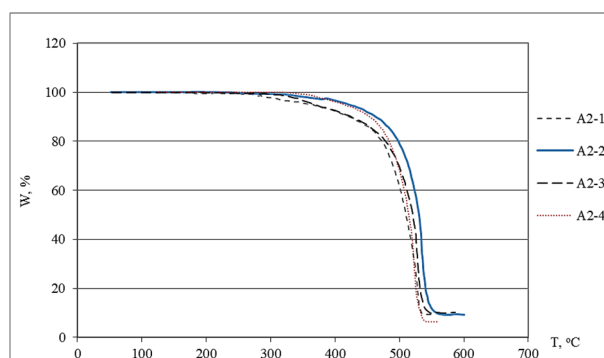


Рисунок 8 – Термогравиметрические кривые для серии олигоэфиров А2

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) показано, что у всех образцов наблюдается увеличение T_0 и T_{dm} с увеличением молекулярной массы образцов. Образцы олигоэфиров А2 на основе фенолового эфира 4-ГБК имеют сравнительно большие значения E_a , что говорит об их большей термостабильности. Температура максимальной скорости термодеструкции T_{dm} была в диапазоне 521-540°C, энергия активации термодеструкции в диапазоне 215-363 кДж/моль.

Для выявления различий фазовых переходов в олигомерах, синтезированных двумя способами, были исследованы их термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

¹ Williams P.A. Kinetics of the Polymerization of 4-Acetoxybenzoic Acid and 6-Acetoxy-2-naphthoic Acid / P.A. Williams, X. Han, A.B. Padias, H.K. Hall // *Macromolecules* – 1996. – №29. – P. 1874–1879.

² Mathew J. Catalytic synthesis of poly(4-oxybenzoate) by melt polymerization: a detailed kinetic study. / J. Mathew, R.V. Bahulekar, R.S. Ghadage, C.R. Rajan // *Macromolecules*. –1992. – P. 7338–7346.

Образец олигоэфира А1 при температуре 335°C претерпевает фазовый переход, сопровождающийся эндотермическим эффектом (рис. 9). Для олигоэфира А2, данный переход наблюдается при температуре 354°C (рис. 10).

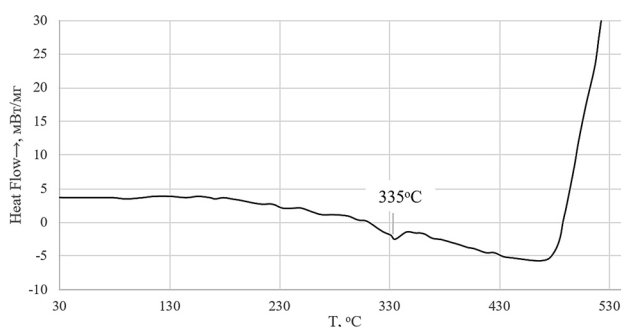


Рисунок 9 – Термограмма ДСК образца олигоэфира А1

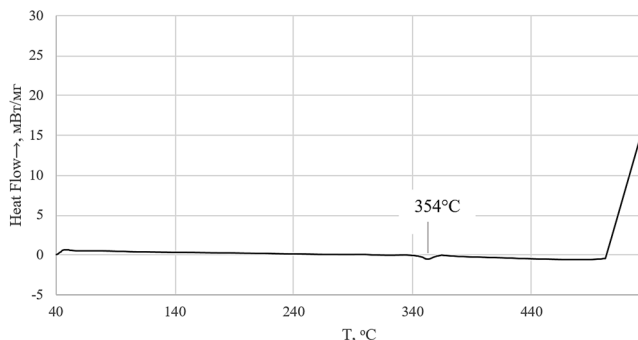


Рисунок 10 – Термограмма ДСК образца олигоэфира А2

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) образца А2 можно сделать вывод о том, что при комнатной температуре олигоэфир А2 имеет две кристаллические орторомбические фазы с разной ориентацией молекул относительно друг друга. При нагреве образца до 420°C происходит частичный переход из фазы I в фазу II, сопровождающийся термодеструкцией олигомера, о чем свидетельствует снижение общей степени кристалличности.

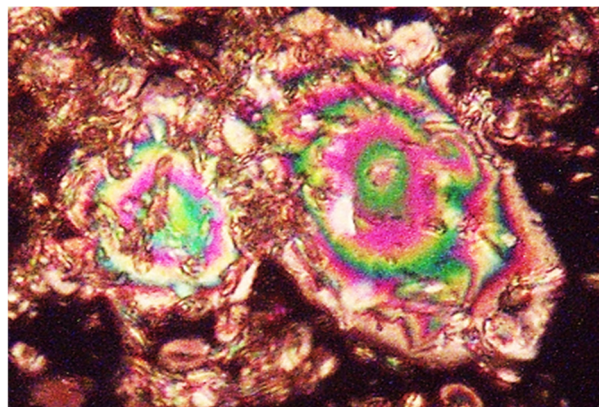
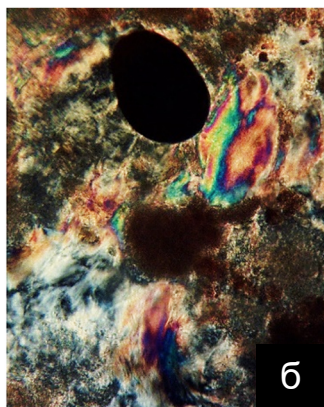
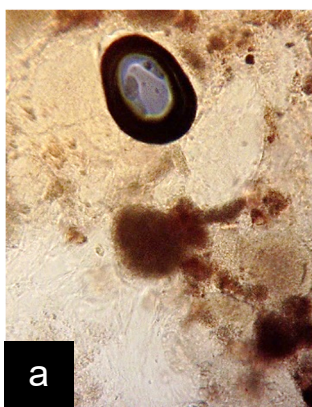


Рисунок 11 – Раствор олигоэфира А2 в ДМАА в неполяризованном (а) и поляризованном свете (б), 37°C, 70°C, 500х-увеличение

Рисунок 12 – Олигоэфир А2 в H₂SO₄ в поляризованном свете (б), 37°C, 500х-увеличение

Образец А2 также проявил лиотропные свойства при нагревании в диметиацетамиде (ДМАА) свыше 55°C. На рисунке 11 видно, что растворенная часть олигоэфира проявляет оптическую активность в поляризованном свете. Помимо ДМАА была исследована его растворимость в концентрированной (98%) серной кислоте. Олигоэфир проявлял лиотропный полиморфизм: на картине поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) различались нерастворенные кристаллы олигоэфира и набухшая часть образца в кислоте (рис. 12).

Согласно результатам физико-механических испытаний, олигоэфир А2 проявляет высокие прочностные показатели, такие как модуль упругости при изгибе и прочность при растяжении, не уступающие полиэфиркетонам и полиэфирэфиркетонам.

3 Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, терефталевой и изофталевой кислотой, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаноа и гидрохинона

При синтезе олигоэфиров Б1 и Б2 оптимально подобрано сочетание мезогенов и гибких спейсеров для реализации в олигоэфирах жидкокристаллического состояния. Структура образцов установлена с помощью ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Для олигоэфиров Б1 и Б2 температура, при которой потеря массы составила 10%, составила 360 и 315 °С соответственно, по данным ТГА (рис. 13).

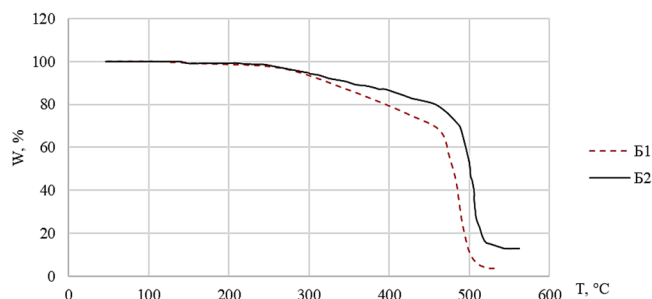


Рисунок 13 -
Термогравиметрическая
кривая образцов
олигоэфиров Б1 и Б2

Температура максимальной скорости термодеструкции для данных образцов наблюдалась при 485 и 505 °С. Оба олигоэфира показали высокие значения энергии активации термодеструкции (223 кДж/моль для Б1 и 158 кДж/моль для Б2).

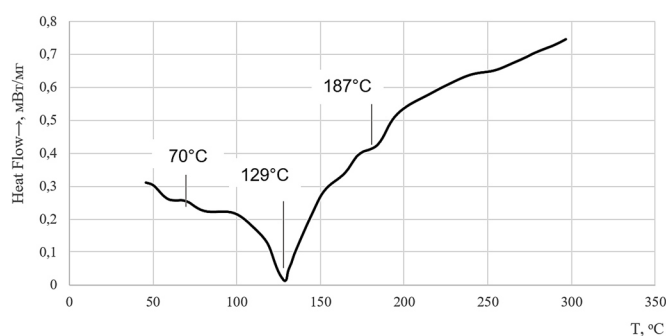


Рисунок 14 - Термограмма ДСК
олигоэфира Б1

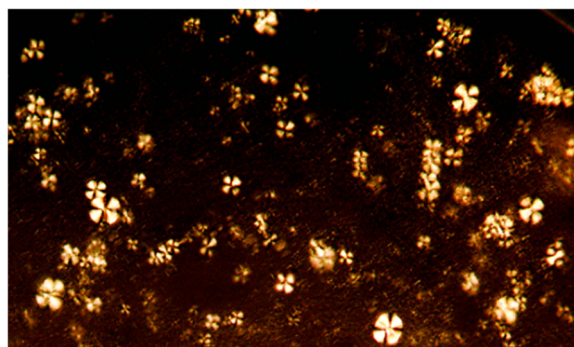


Рисунок 15 – Олигоэфир Б1 в
поляризованном свете, T=130 °C,
500x увеличение

Зафиксированы температуры переходов кристалл-мезофаза и мезофаза-изотропный расплав, которые для образца Б1 были в диапазоне 129-187°С. Данные ДСК (рис. 14) подтверждают картину ПОМ: расстекловывание аморфной части начинается при 70°С, пик мезофазы зафиксирован при 129°С, а изотропизации соответствует температура 187°С. На картине ПОМ фиксируются

подплавленные капли образца, имеющие характерную сферолитам форму мальтийского креста в поляризованном свете (рис. 15).

Зафиксированы фазовые переходы образца Б2 с помощью ДСК (рис. 16), а с помощью ПОМ зафиксирована оптическая активность олигоэфира в поляризованном свете (рис. 17).

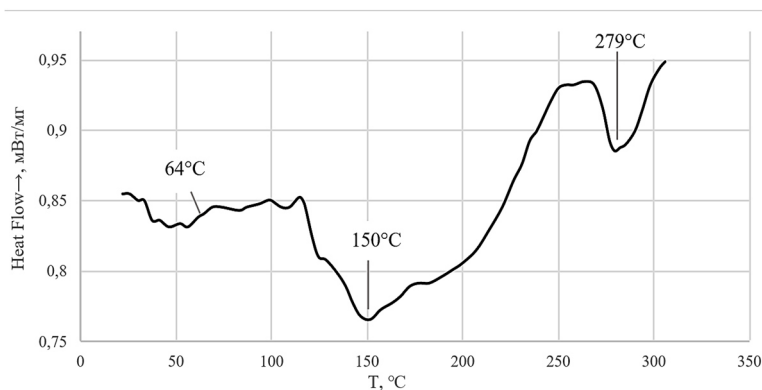


Рисунок 16 - Термограмма ДСК олигоэфира Б2

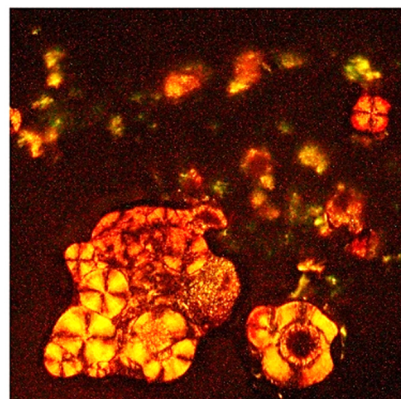


Рисунок 17 – Олигоэфира Б2 в поляризованном свете, T=150 °C, 500-х увеличение

Образцы Б1 и Б2 также проявляли лиотропный полиморфизм в ДМАА и ДМСО. С помощью поляризационного микроскопа были зафиксированы сферолиты кольцевого и радиального типа (рис. 18), которые образовывались при 25°C при смешении порошка олигоэфира Б1 и ДМАА, при 74°C происходит изотропизация раствора.

Олигоэфир Б2 также показывал лиотропный полиморфизм в растворе ДМСО (рис. 19). При переходе в раствор фиксировались сферолиты смешанного строения (кольцевой центр и радиальная периферия) в диапазоне с 25 до 55 °C.

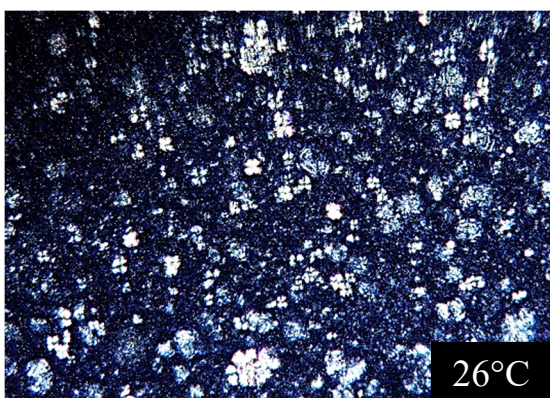


Рисунок 18 - Олигоэфир Б1 в ДМАА в поляризованном свете, 500х-увеличение

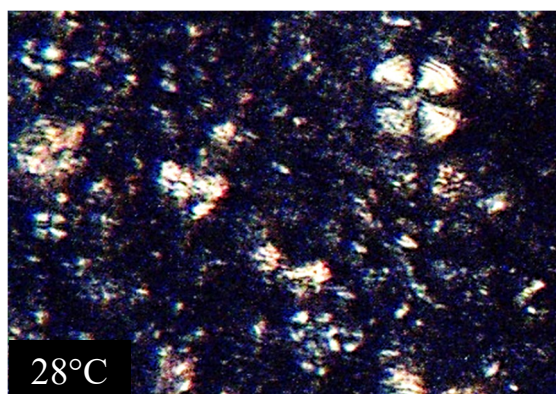


Рисунок 19 - Олигоэфир Б2 в ДМСО в поляризованном свете, 500х-увеличение

На основании исследований данных олигоэфиров на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» опытно внедрены в производство жидкокристаллические олигоэфиры на основе 4-ГБК. Изготовлены

экспериментальные пленки толщиной $30 \pm 1,5$ микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

4 Олигоэфир на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 1,5-дгдроксинафталина, изофталевой и терефталевой кислот

Выбранные мономеры для синтеза олигоэфиров C1 и C2 призваны показать влияние структурных фрагментов изофталевой (C1) и терефталевой (C2) кислот на наличие мезофазы при использовании также в качестве объемного фрагмента 1,5-дигидроксинафталина. Структура образцов установлена с помощью ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

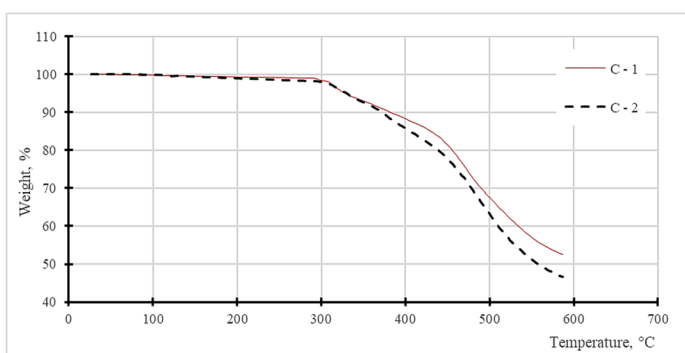


Рисунок 20 - Термогравиметрические кривые олигоэфиров C1, C2

Таблица 3 – Результаты ТГА олигоэфиров C1 и C2

Образец	E_a , кДж/моль	T_{10} , °C
C1	168.35	375
C2	161.10	372
Vectra B950	196.71	493

Также оценена термическая стабильность образцов (рис. 20). Данные термогравиметрического анализа по олигоэфиров C1 и C2 в сравнении с коммерчески доступным и похожим по структуре полиэфиром Vectra марки B приведены в таблице 3.

По данным ДСК (рис. 21,23) и ПОМ (рис 22) определено, что из данной группы олигоэфиров только C2 продемонстрировал наличие ЖК фазы с нематической текстурой в интервале температур от 130 до 270°C (рис. 22).

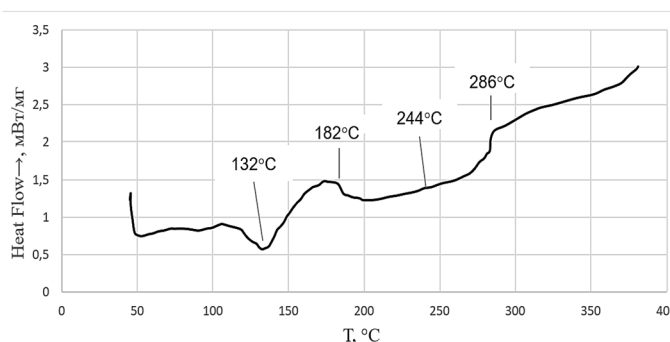


Рисунок 21 - Термограмма ДСК олигоэфира C2

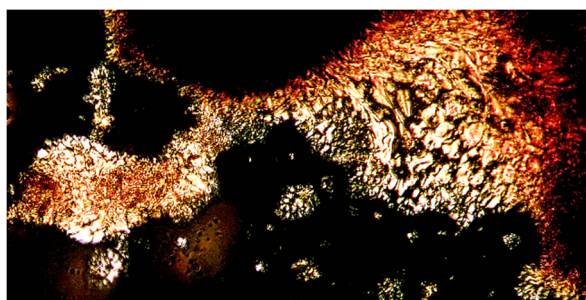


Рисунок 22 - Микрофотография образца C2 в поляризованном свете, $T=180$ °C, 500x увеличение

Несмотря на то, что максимум эндотермического пика плавления образца С2, согласно ДСК, приходится на 244°C, олигоэфир С2 имеет тенденцию образовывать стабильную нематическую фазу с широким окном обработки от 130 до 270°C. Когда линейная конфигурация ТФК полностью заменяется изогнутой геометрией ИФК, олигоэфир С1 теряет способность образовывать ЖК-фазу (рис. 23). Поэтому изображения ПОМ показывают только изотропный расплав. На термограмме образца С1 виден только эндотермический пик плавления при 241°C.

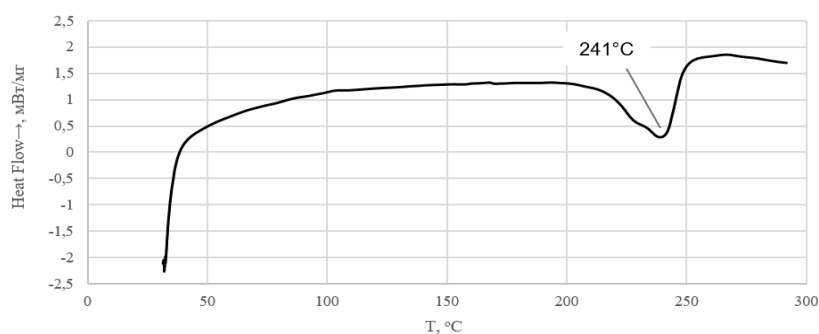


Рисунок 23 -
Термограмма ДСК
олигоэфира С1

На примере группы соединений С1, С2 показано, что введение оксинафталиновых звеньев в структуру макромолекулы совместно с изофталевыми фрагментами делает молекулу олигоэфира чрезмерно термодинамически гибкой для создания жидкокристаллического состояния. Несмотря на приведенные в литературе данные о нестабильности мезофазы в ЖК соединениях на основе 1,5-замещенных производных нафталина, в данном случае интервал существования мезофазы в образце С2 составлял 136°C.

5 Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана

На примере использования 2,2'-дифеновой кислоты в качестве мономера стояла задача продемонстрировать ее влияние на термическую стабильность и исследовать воздействие на мезоморфные свойства при введении также гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана.

Структура образцов установлена с помощью ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Методом ТГА определена термическая стабильность олигоэфиров Д1 и Д2 (рис. 24).

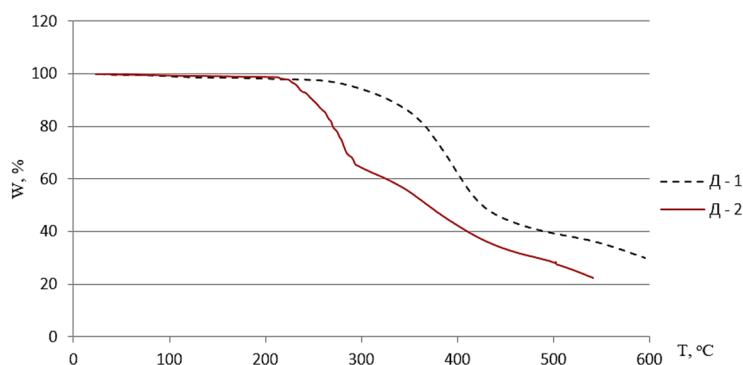


Рисунок 24 -
Термогравиметрические
кривые олигоэфиров Д1 и Д2

Температура 10% потери массы T_{10} составила 210°C для олигоэфира Д1 и 329°C - для олигоэфира Д2. Энергия активации термодеструкции E_a для олигоэфира Д1 составила $79,5$ кДж/моль, для олигоэфира Д2 - $38,5$ кДж/моль.

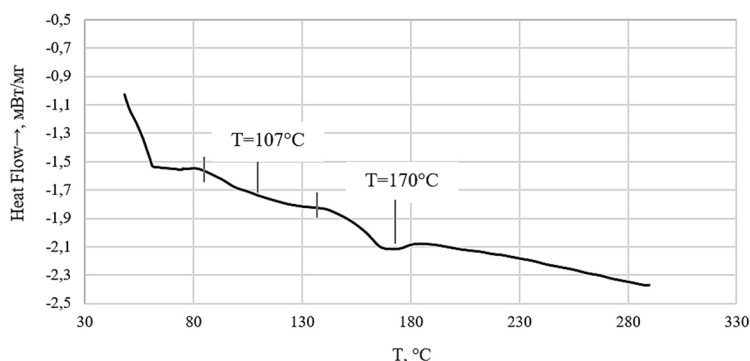


Рисунок 25 - Термограмма ДСК для образца Д1

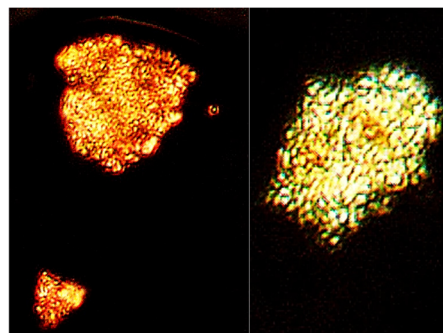


Рисунок 26 - Олигоэфир Д1 в поляризованном свете, $T=130^{\circ}\text{C}$, 500x увеличение

Из данных ДСК (рис. 25) и ПОМ (рис. 26) установлено, что введение 2,2'-дифеновой кислоты в сочетании с гидрохиноном в ароматическую цепь приводит к образованию слабого ЖК состояния, о чем свидетельствует плавный переход $86-135^{\circ}\text{C}$ с максимумом в 107°C . Мезофаза имела нематическую текстуру. Эндопик при 170°C связан с плавлением кристаллической части образца.

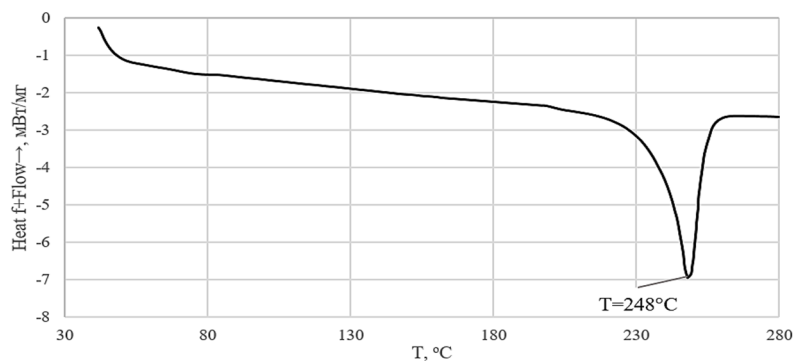


Рисунок 27 - Термограмма ДСК для образца Д2

Согласно термограмме ДСК (рис. 27) образец Д2 имеет эндопик 248°C , который указывает на протекание процесса плавления, без образования ЖК-фазы, что также подтверждено с помощью поляризационной микроскопии.

Введение 2,2'-дифеновой кислоты в состав олигоэфира увеличивает гибкость макромолекулы, что негативно сказывается на образовании ЖК-мезофазы. В случае олигоэфира Д2 содержащего 2 объемных фрагмента в виде 2,2'-дифеновой кислоты и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана жидкокристаллическое состояние не представляется возможным.

Экспериментальные данные показали, что данные олигоэфиры по своим термическим свойствам можно отнести к классу термостойких полимеров, однако, использование 2,2'-дифеновой кислоты в качестве мономера, как и предполагалось, снижает термическую устойчивость олигоэфиров.

6 Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана

На примере данной группы образцов оценивалось влияние используемых гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана на мезоморфные свойства олигоэфиров. Поскольку используемая в качестве мономера для обоих олигоэфиров 4,4'-оксибисбензойная кислота является и мезогеном за счет линейных фенильных групп, и спейсерным фрагментом из-за эфирной связи придающей молекуле подвижность.

Структура синтезированных образцов установлена с помощью ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. (рис. 28). Процент потери веса образца олигоэфира E2 несколько выше, чем у образца олигоэфира E1 при равных скоростях нагрева, что связано скорее всего с низкой молекулярной массой образца E2. Температуры при 10% процентах потери массы и энергия активации термодеструкции E_a приведены в таблице 4.

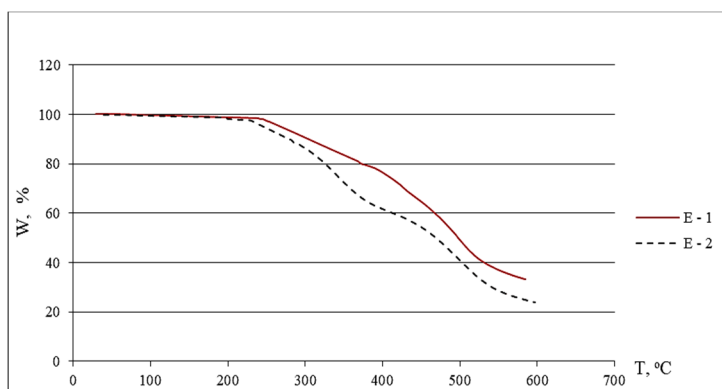


Рисунок 28 - Термогравиметрические кривые образцов олигоэфиров E1 и E2

Таблица 4 - Результаты ТГА для образцов олигоэфиров E1 и E2.

Образец	T ₁₀ , °C	E _a , кДж/моль
E1	195	47,32
E2	253	38,21

На термограмме образца E1 присутствует слабовыраженный переход с максимумом при температуре 175 °C, связанный с плавлением одной из кристаллических фаз образца (рис. 29). На картине ПОМ свыше 180°C фиксировалось подплавление части образца, связанного с данным переходом. При 451°C, согласно термограмме E1, происходит изотропизация образца. Оптической активности не наблюдалось на протяжении всего цикла нагрева.

Показано, что олигоэфир E1 имеет чрезмерно жесткоцепную структуру, что обеспечивает ему высокую термическую стойкость, но приводит к отсутствию мезофазы, а также смещает температуру плавления близко к зоне деструкции.

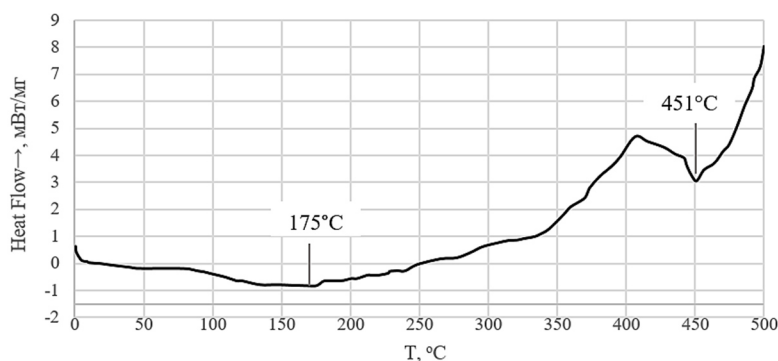


Рисунок 29 - Термограмма ДСК олигоэфира E1

Олигоэфир E2 продемонстрировал фазовые переходы, подтверждающиеся данными ДСК (рис. 30) и ПОМ (рис. 31). Максимально интенсивная оптическая активность образца E2 зафиксирована при температурах 125-150°C. Расплав олигоэфира E2 четко показывал нематическую структуру. При температуре 160°C наблюдалась полная изотропизация расплава.

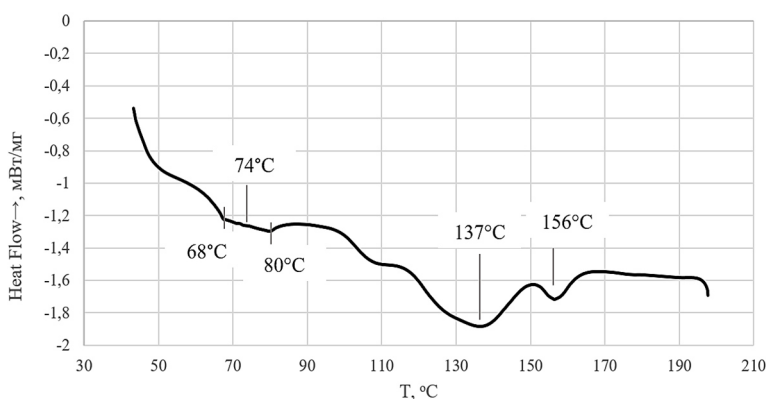


Рисунок 30 - Термограмма ДСК образца олигоэфира E2

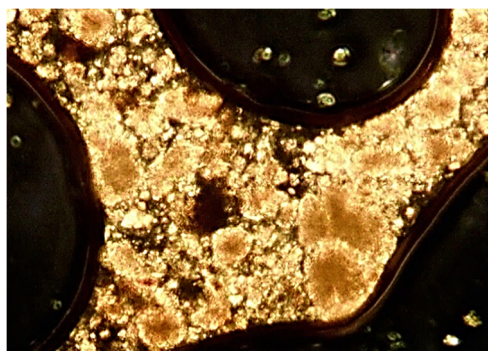


Рисунок 31 – Олигоэфира E2 в поляризованном свете, T=180°C, 500x увеличение

Показано, что 4,4'-оксибисбензойная кислота наравне с терефталевой кислотой повышает жесткость цепи макромолекулы олигомера, а наличие кислорода между двумя фенильными фрагментами выступает в роли гибкого спейсера, что регулирует мезогенные свойства. Однако в случае образца E1 добавление гидрохинона нарушает оптимальное соотношение мезогенов и гибких спейсеров, что приводит к отсутствию жидкокристаллического состояния для олигоэфира E1, а также смещение температуры плавления в область деструкции. Показано, что использование 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана в качестве мономера способствует снижению межмолекулярного взаимодействия и определяет наличие ЖК фазы образца E2 и снижает температуру плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы жидкокристаллические ароматические олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты, дикарбоновых ароматических кислот (терефталевая, изофталевая, 2,2'-дифеновая, 4,4'-оксибисбензойная кислоты), нафтола (1,5-дигидросинафталин) и фенолов (2,2-бис(4-гидроксифенил)-

пропан, гидрохинон), определены оптимальные условия их синтеза (особенности температурного режима каждой стадии, временные промежутки между стадиями, обеспечение необходимого вакуума).

2. Установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами. Показано, что возможность образования жидкокристаллического состояния синтезированных олигоэфиров определяется оптимальной комбинацией мезогенов, гибких спейсеров и фрагментов, создающих изгибы в основной цепи, как это наглядно показано на примере терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот, а также 1,5-дигидроксинафталина, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и гидрохинона.

3. Выявлено, что введение в качестве изогнутых фрагментов изофталевой, 2,2'-дифеновой кислот, 1,5-дигидроксинафталина уменьшает значение персистентной длины полимерной цепи и дестабилизирует мезофазу. Данное обстоятельство объясняет отсутствие мезоморфных свойств в большей части образца Д1, в котором наличие фрагментов 2,2'-дифеновой кислоты увеличивало поперечный диаметр макромолекулы, а также отсутствие мезофазы в образцах С1 и Д2. На примере образца Е1 показано, что сочетание 4,4'-оксибисбензойной кислоты и гидрохинона приводит к превалированию в цепи макромолекулы олигомера жестких линейных фрагментов, что также нивелирует жидкокристаллическое состояние.

4. Показано, что среди синтезированных олигоэфиров жидкокристаллическое состояние лучше всего реализовано в образцах Б1, Б2, С2, Е2, где создано оптимальное соотношение мезогенов и гибких спейсеров. Установлено, что наиболее широкий интервал существования стабильной мезофазы выявлен у олигоэфиров Б2 (129°C) и С2 (136°C). Данное свойство определяет технологический интерес и полезно для варьирования параметров переработки, синтезированных олигоэфиров.

5. Установлено, что у образцов олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты в синтезах которых участвовал фенол (А2) наблюдаются высокие значения молекулярной массы, энергии активации термодеструкции, больший выход продукта относительно образцов олигоэфиров, полученных без участия в реакции фенола (А1). Эти данные свидетельствуют о том, что наличие фенола в реакционной системе повышает реакционную способность исходных мономеров и не дает прохождению побочных реакций декарбоксилирования. При этом методом ИК-спектроскопии установлено, что структуры образцов поли(п-оксibenзоил)а, полученных разными способами, практически не отличаются.

6. Кинетические исследования показывают, что энергия активации реакции поликонденсации фенолового эфира 4-ГБК находится в пределах значений энергии активации реакции с участием ацетоксибензойной кислоты, полученных из литературных данных.

7. Олигоэфиры демонстрируют достаточно высокие термические и эксплуатационные характеристики. И в связи с тем, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы, термообработка образцов, повысит их

термическую стабильность. При этом, наличие мезофазы позволяет перерабатывать данный класс полимеров ниже температуры изотропизации.

Показана возможность использования диметилацетамида, диметилсульфооксида, серной кислоты в качестве растворителей для достижения лиотропного состояния синтезированных олигоэфиров, которое представляется как альтернатива для переработки данных олигоэфиров.

8. Придание жидкокристаллического состояния термостойким олигоэфирам открывает новые возможности в их эксплуатационных характеристиках: повышение ориентационных характеристик, минимизация термодеструкции при переработке, улучшение условий переработки и др. Благодаря термостабильности и наличию мезофазы олигоэфиры на основе 4-ГБК могут применяться в качестве суперконструкционного термостойкого материала специального назначения.

9. На основании данной диссертационной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» опытно внедрены в производство жидкокристаллические олигоэфиры 4-гидроксibenзойной кислоты. Изготовлены экспериментальные пленки толщиной $30 \pm 1,5$ микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

Перспективным направлением дальнейших исследований является комплексное изучение физико-механических свойств, реологических характеристик, а также создание композиционных и высоконаполненных материалов на основе ароматических ЖК полиэфиров, которые в комплексе принесут новые свойства материалам на их основе.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. **Гришин С.В.** Амфотропное поведение олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / Гришин С.В., Карбушева Д.В., Каримова Л.К., Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я. // Вестник технологического университета. -2023. №6 –С.10-14. (К1)

2. Карбушева Д. В. Исследование термических свойств полиэфира на основе 4–гидроксibenзойной кислоты / Д. В. Карбушева, Е.В. Шорников, **С.В. Гришин**, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, Т.Р. Дебердеев // Вестник технологического университета. – 2021 – №5. – С. 26–30. (К3)

Публикации в изданиях, входящих в базу данных SCOPUS и Web of Science:

3. Deberdeev T.R. Experimental investigation on the thermal resistance of thermotropic aromatic oligoesters / T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, D.V. Kochemasova, **S.V. Grishin**, A.A. Shinkarev, A.I. Akhmetshina // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 887. – №1 – P. 1–5. (Q4)

4. Deberdeev T.R. Thermotropic copolyesters based on polyethylene terephthalate and 4–hydroxybenzoic acid for high modulus fibers / T.R. Deberdeev,

A.I. Akhmetshina, **S.V. Grishin** // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 1942. – №5. – P. 320–328. (Q4)

Тезисы докладов:

5. **Гришин С.В.** Термотропные олигоэферы на основе 4,4'-оксибисбензойной кислоты и 1,5-дигидроксинафталлина / С.В. Гришин, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: Сб. тезисов докладов. Казань. – 2023. – С.70.

6. Дебердеев Т.Р. Ароматические полиэфиры и полиэфирамиды на основе дифеновой кислоты и их свойства / Т.Р. Дебердеев, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, **С.В. Гришин** // VIII Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: Сб. тезисов докладов. Уфа. – 2022. – С. 88–89.

7. **Гришин С.В.** Мезоморфные свойства новых ароматических олигоэфиров с 1,5-диоксинафталиновыми звеньями / С.В. Гришин, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2021»: Эл. сборник тезисов. Москва. – 2021.

8. **Гришин С.В.** Мезоморфные свойства новых ароматических олигоэфиров с 1,5-диоксинафталиновыми звеньями / С.В. Гришин, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, Т.Р. Дебердеев // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах–2021». Сб. трудов. Казань. – 2021. с. 31.

9. Карбушева Д.В. Фазовые переходы в полиэфирах на основе 4-гидроксибензойной кислоты / Д.В. Карбушева, А.Т. Биктагиров, Д.В. Кочемасова, **С.В. Гришин**, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // III Международная научно-техническая конференция «Минские научные чтения–2020»: Сб. тезисов докладов. – Минск. 2020. – Т.2. – С. 123–126.

10. Дебердеев Т.Р. Перспективные жидкокристаллические полимеры для композиционных материалов и технологий аэрокосмической отрасли / Т.Р. Дебердеев, Л.К. Каримова, Ахметшина А.И., Гришин С.В. // III Международная научно-техническая конференция «Минские научные чтения–2020»: Сб. тезисов докладов. – Минск. 2020. – Т.3. – С. 3–8.

11. **Гришин С.В.** Мезоморфные свойства сополиэфиров на основе 4-гидроксибензойной кислоты / С.В. Гришин, Д.В. Кочемасова, Л.К. Каримова, Д.С. Веденеев, Т.Р. Дебердеев // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2020»: Эл. сборник тезисов. Москва. – 2020.

12. **Гришин С.В.** Термические и мезоморфные свойства сополиэфиров на основе 4-гидроксибензойной кислоты / С.В. Гришин, Д.В. Кочемасова, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, Т.Р. Дебердеев // V Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: Сб. тезисов докладов – Уфа. 2020. – С. 317–319.

13. **Гришин С.В.** Исследование мезоморфных свойств ароматических полиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / С.В. Гришин, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. тезисов докладов. – Йошкар-Ола. 2020. – С 54–55. (Всероссийский)

14. **Гришин С.В.** Изучение надмолекулярной структуры полиэфира на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / С.В. Гришин, Д.С. Веденеев, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина., Т.Р. Дебердеев // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах-2020»: Сб. трудов. Казань. – 2020. – С. 21.

15. Deberdeev T.R. Effect of the synthetic strategy on the properties of liquid crystalline oligoesters / T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, A.I. Akhmetshina, **S.V. Grishin**, N.R. Galikhmanov, R.Ya. Deberdeev // Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers. Москва. – 2019. – P. 286.

16. Дебердеев Т.Р. Влияние реакционных условий на термическую стабильность поли-*n*-оксibenзоила / Т.Р. Дебердеев, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, **С.В. Гришин**, Н.Р. Галихманов, Э.К. Игнатьева, Р.Я. Дебердеев // VIII Международная конференция «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. («Композит-2019»): Сб. трудов. Энгельс. – 2019. – С. 70–73.

17. Дебердеев Т.Р. Термические и мезоморфные свойства ароматических полиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / Т.Р. Дебердеев, Э.К. Игнатьева, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, **С.В. Гришин**, Н.Р. Галихманов, Р.Я. Дебердеев // XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2019»: Сб. трудов. – Нижний Новгород. 2019. – Т.2. – С. 95.

18. Deberdeev T.R. Жидкокристаллические полиэферы в качестве термостойких конструкционных материалов / T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, A.I. Akhmetshina, **S.V. Grishin.**, N.R. Galikhmanov, R.Ya. Deberdeev, E.K. Ignat'yeva // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Сб. тезисов докладов. Санкт-Петербург. – 2019. – Т.2. – С. 71.

19. Дебердеев Т.Р. Термостойкие ароматические полиэферы на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / Т.Р. Дебердеев, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, **С.В. Гришин**, Галихманов Н.Р., Дебердеев Р.Я., Игнатьева Э.К. // VII Всероссийская научная конференция «Физикохимия полимеров и процессов их переработки»: Сб. научных работ. – Иваново. 2019. – С. 88–89.